



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0020858
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 02일
Date of Application APR 02, 2003

출원인 : 한국화학연구원
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



2004년 05월 21일

특허청
COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】 명세서 등 보정서
 【수신처】 특허청장
 【제출일자】 2004.03.12
 【제출인】
 【명칭】 한국화학연구원
 【출원인코드】 3-1998-007765-1
 【사건과의 관계】 출원인
 【대리인】
 【성명】 백남준
 【대리인코드】 9-1998-000256-5
 【포괄위임등록번호】 1999-004161-0
 【대리인】
 【성명】 이학수
 【대리인코드】 9-2003-000566-5
 【포괄위임등록번호】 2004-008408-6
 【사건의 표시】
 【출원번호】 10-2003-0020858
 【출원일자】 2003.04.02
 【심사청구일자】 2004.02.24
 【발명의 명칭】 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법
 【제출원인】
 【접수번호】 1-1-2003-0117769-97
 【접수일자】 2003.04.02
 【보정할 서류】 명세서등
 【보정할 사항】
 【보정대상항목】 별지와 같음
 【보정방법】 별지와 같음
 【보정내용】 별지와 같음
 【취지】 특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인
 백남준 (인) 대리인
 이학수 (인)

【수수료】

【보정료】 0 원

【추가심사청구료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 0 원

【첨부서류】 1. 보정내용을 증명하는 서류_1통

【보정대상항목】 요약**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명은 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 액상의 탄화수소계 물질을 탄소원으로 사용하고 상기 탄소원의 임계온도 및 임계압력 영역으로 가온 및 가압하여 액상과 기상이 평형을 이루는 조건을 유지한 후에 금속 핵(seed)물질의 존재 하에서 반응 및 냉각하여 탄소나노튜브 형태로 성장시키는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 제조방법은 기존에 탄소나노튜브 제조 시 일반적으로 적용되었던 기상법과는 달리 액상 탄소원을 사용하고 있어 원료 취급이 보다 용이하고, 그리고 사용된 탄소원의 임계영역 범위에 해당하는 비교적 낮은 온도 및 압력 조건이 유지되는 온화한 조건으로도 탄소나노튜브를 제조할 수 있어 보다 저렴한 비용으로 대량생산이 가능한 잇점이 있다.

【보정대상항목】 발명(고안)의 명칭**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법{A preparing method of carbon nanotube from liquid phased-carbon source}

【보정대상항목】 식별번호 1**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

도 1은 본 발명에 따라 제조한 탄소나노튜브의 라만스펙트럼 분석 결과이다.

【보정대상항목】 식별번호 2**【보정방법】** 삭제**【보정대상항목】** 식별번호 3**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명은 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 액상의 탄화수소계 물질을 탄소원으로 사용하고 상기 탄소원의 임계온도 및 임계압력 영역으로 가온 및 가압하여 액상과 기상이 평형을 이루는 조건을 유지한 후에 금속 핵(seed)물질의 존재 하에서 반응 및 냉각하여 탄소나노튜브 형태로 성장시키는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

【보정대상항목】 식별번호 4**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

탄소나노튜브(carbon nanotube)는 하나의 탄소원자에 이웃하는 세개의 탄소 원자들이 결합되어 있으며, 상기 탄소 원자들간의 결합에 의해서 육각 환형이 이루어지

고, 이들이 벌집형태로 반복된 평면이 밀려서 원통형 튜브구조를 이룬 물질이다. 상기와 같은 탄소나노튜브는 그 구조에 따른 전기적 특성의 변화, 열적, 화학적 및 기계적 안정성 등 우수한 특성과 다양한 응용 가능성이 제시되고 있으며, 그 응용 분야는 나노전자소자, 전계방출 에미터, 수소 및 이온 저장, 복합물(composite), 측매답체, 센서 등으로 광범위하다.

【보정대상항목】 식별번호 5

【보정방법】 정정

【보정내용】

현재까지 알려져 있는 일반적인 탄소나노튜브의 제조방법은 다음과 같다. 개발초창기에는 전기방전 방법과 레이저 용발법으로 탄소나노튜브의 구조 및 전기적 특성 연구를 위한 소량의 탄소나노튜브를 제조하였다. 그 이후 탄소나노튜브를 대량 생산하기 위하여 개발된 방법으로서 아크 방전법(arc discharge), 레이저 기화법 (laser evaporation), CVD(thermal chemical vapor deposition)법, 플라즈마(plasma) 합성법 등이 제시되었다[Chemical Physics Letters, Vol. 376, (5-6) 606-611 (2003) ; Surface and Coatings Technology, Vol. 174-175, (9-10) (2003) 81-87 ; 미국특허 제5,424,054호; 미국특허 제6,210,800호; 미국특허 제6,221,330호; 국제특허공개 WO99/006618 A1]. 이러한 방법들은 수백 내지 수천 도의 높은 온도 범위 조건에서 탄소나노튜브를 제조하거나 또는 진공 하에서 수행하는 등 가혹한 반응조건 하에서 탄소나노튜브를 소량 제조하고 있으며, 상기한 방법들은 모두 비싼 장비에 의존하고 있다. 따라서, 기존에 알려진 방법에 의해 상업적으로 탄소나노튜브를 생산하기에는 아직도 많은 어려움이 있다.

【보정대상항목】 식별번호 6**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

한편, 순수한 액상물질을 임계온도(critical temperature: T_c) 및 임계압력(critical pressure: P_c) 영역으로 가온 및 가압하게 되면 물리화학적 성질로 표현되는 단일상을 형성한다. 이러한 단일상을 '초임계유체(supercritical fluid)'라 정의하며, 유체의 상태는 임계온도와 임계압력에 의해 특정지어지게 된다.

【보정대상항목】 식별번호 8**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 기상법에 기초한 탄소나노튜브 제조법의 단점인 고온합성, 고비용 생산성 및 소량생산 등의 문제를 해결하고자 연구를 거듭하였다. 그 결과, 탄소원으로서는 액상의 탄화수소계 물질을 사용하고, 사용된 탄소원의 임계온도 및 임계압력으로 반응조건을 조절함으로서 초임계유체 상태가 유지되는 조건에서 금속 핵물질의 존재하에 반응 및 냉각하여 탄소나노튜브 결정을 성장시키는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

【보정대상항목】 식별번호 10**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명은 액상의 탄화수소계 물질을 탄소원으로 사용하고, 상기 탄소원을 임계 온도 및 임계압력 영역으로 가온 및 가압한 후에, 금속 핵(seed)물질의 존재 하에서 반응 및 냉각하여 탄소나노튜브 형태로 성장시키는 과정이 포함되어 구성되는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법을 그 특징으로 한다.

【보정대상항목】 식별번호 12**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 제조방법은 기존에 탄소나노튜브 제조 시 일반적으로 적용되었던 기상법과는 달리 액상 탄소원을 사용하고 있어 원료 취급이 보다 용이하고, 그리고 사용된 탄소원의 임계영역 범위에 해당하는 비교적 낮은 온도 및 압력 조건이 유지되는 온화한 조건으로도 탄소나노튜브를 제조할 수 있어 보다 저렴한 비용으로 탄소나노튜브의 대량생산이 가능한 등의 효과를 얻을 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 13**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명에서는 탄소나노튜브의 탄소플라스틱 성장시키기 위한 탄소원으로서 액상의 탄화수소계 물질을 사용하며, 상기의 탄소원을 밀폐된 고압 반응기에서 임계온도

및 임계압력 영역으로 가온 및 가압하여 액상과 기상이 평형을 이루는 초임계유체를 형성하는 조건에서 나노카본튜브를 성장시키므로 기존의 기상법에 비교하여 낮은 온도에서도 충분히 탄소나노튜브의 대량 생산이 가능하다. 즉, 액상의 탄소원을 임계 영역 부근으로 가온 및 가압하여 열분해하고, 이로 인하여 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 탄소나노튜브 형태로 성장시키는 액상법을 개발한데 본 발명의 기술 구성상의 특징이다. 상기 탄소원으로는 본 발명의 액상법이 적용될 수 있도록 하는 액상의 탄화수소계 물질이라면 모두 사용될 수 있고, 구체적으로는 포화 탄화수소, 불포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 이들의 유도체 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 탄화수소계 물질을 사용할 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 14

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 식별번호 15

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 식별번호 16

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명에서는 금속 핵(seed)물질로서 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe) 등과 같은 전이금속, 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 등과 같은 귀금속을 사용할 수 있고, 이를 금속은

1종 또는 2종 이상 혼합 사용할 수도 있다. 또한, 금속 핵(seed)물질은 상기한 금속의 나노입자로 제조하여 사용할 수 있고, 또는 반응 중에 자발적 핵(seed) 생성이 가능한 금속화합물을 사용할 수 있다. 즉, 반응기 외부에서 별도로 제조한 50 nm 이하의 크기를 갖는 금속나노입자를 핵(seed)물질로서 반응계에 첨가하여 사용할 수 있고, 또는 자발적 핵생성이 가능한 금속화합물을 액상의 탄화수소계 물질과 함께 반응기에 첨가하여 반응시킴으로써 반응기 내부의 온도 및 압력에 의해서 자발적으로 핵(seed)을 생성시킬 수도 있다. 본 발명에서는 탄화수소계 물질의 가온 및 가압 속도 제어에 의해 반응진행 중에 자발적으로 생성된 핵물질을 '자생적 핵물질'이라고 지칭하기로 한다. 자발적 핵생성이 가능한 금속화합물은 금속을 포함하는 염으로서, 예를 들면 아세트산, 염산, 황산, 질산 등의 산(acid) 염이 포함될 수 있다. 또한, 금속 핵물질로서 금속염을 사용할 때는 환원제로서 알칼리금속, 알칼리 토금속 또는 이들의 혼합물을 함께 사용하는 것이 보다 바람직하다.

【보정대상항목】 식별번호 17

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 식별번호 18

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 식별번호 19**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명의 탄소나노튜브를 제조함에 있어서는 액상의 탄화수소계 물질 80 ~ 99.999 중량%와 금속 핵물질 0.001 ~ 20 중량%의 함량비를 이루도록 한다. 상기 금속 핵물질의 함량이 0.001 중량% 미만이면 핵물질로서 작용하기 어려워 탄소나노튜브의 제조가 어려워지고, 20 중량%를 초과하면 탄소나노튜브의 길이가 매우 짧아지게 된다.

【보정대상항목】 식별번호 20**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

탄소원으로 사용되는 액상의 탄화수소계 물질 종류에 따라 임계온도 및 압력영역이 서로 다른 바, 이에 선택 사용되는 탄소원의 종류에 따라 반응기에 가해지는 가온 및 가압 범위도 당연히 달라질 수밖에 없다. 본 발명의 탄소원이 액상과 기상이 평형을 이루는 임계상태에 이르도록 하는 반응온도는 대략 200 ~ 800 °C 범위이고, 이에 따라 반응기 내부압력은 대략 1 ~ 400 기압 범위이다. 그리고, 상기한 임계조건에서 일정시간 동안 반응시키는데 반응시간은 대략 1분 ~ 10 시간 동안 유지하도록 하며, 이는 얻고자 하는 탄소나노튜브의 물리적 성질, 형상 및 수득량에 따라 조절할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 제조방법을 수행하는데 있어 임계영역에 이르도

특 하는 가온속도와 임계반응 후의 냉각속도 조절에 의해 탄소나노튜브의 물리적 성질, 형상 및 수득량에 지대한 영향을 미치게 되므로 이의 조절이 중요하다. 본 발명의 경우 가온 및 냉각속도는 0.01 ~ 50 °C/분 범위 내에서 조절될 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 21

【보정방법】 정정

【보정내용】

기존에 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 사용되던 기상법에서는 800 ~ 1000 °C 이상의 고온 조건과 CVD에 필요한 고가의 장비를 사용하게 되지만, 본 발명에 따른 액상법으로는 약 200 ~ 800 °C 범위로 다소 완화된 조건으로 용이하게 대량으로 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 22

【보정방법】 정정

【보정내용】

또한, 본 발명의 액상법에 따라 제조된 탄소나노튜브는 투과전자현미경(TEM) 사진으로 확인하였을 때 직경 15 ~ 20 nm의 크기를 가지며, 라만스펙트럼 분석결과 1595 cm^{-1} 부근에서 탄소의 sp^2 결합을 확인할 수 있어 흑연구조가 잘 발달된 탄소나노튜브임을 알 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 26

【보정방법】 정정

【보정내용】

자생적으로 핵물질을 생성하고 실시간으로 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 직경이 약 10 cm이고, 용적이 1 ??인 스테인레스 재질의 고압 반응용기 내에, 코발트(II) 아세테이트 사수화물($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2.49 g, 환원제로 금속 나트륨 0.6 g, 반응보조제로서 올레인산(oleic acid) 5.88 g, 탄화수소계 물질로서는 페닐에테르 143.4 g, 르투엔 7.4 g을 모두 한꺼번에 넣고 반응준비를 하였다.

【보정대상항목】 식별번호 28

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조된 탄소나노튜브의 라만스펙트럼의 결과를 첨부도면 도 1에 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 30

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시에 1에서, 자생적 핵물질 생성시 복합화된 핵 생성을 위하여 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g, $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g 및 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.45 g을 넣고 나머지는 모두 동일한 방법으로 탄소나노튜브를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 33**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하되, 금속화합물 사용에 의하여 자생적으로 생성된 핵물질을 제조 사용하는 대신 미리 준비한 약 20 nm 크기의 Fe 나노입자를 0.5 g을 반응용액에 첨가하였을 뿐 나머지는 모두 동일한 방법으로 탄소나노튜브를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 34**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

실시예 4

【보정대상항목】 식별번호 35**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

상기 실시예 3에서와 동일한 방법으로 수행하되, 핵물질로서 Fe_3O_4 페라이트 나노입자에 Co, Ni를 고용한 산화물을 제조하고 이를 400 °C에서 30 분 환원하여 얻은 Co-Ni-Fe 합금계의 나노금속입자를 약 1 g 반응용액에 첨가하여 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 탄소나노튜브를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 37**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

상기한 바와 같이, 본 발명에서는 액상의 탄화수소계 물질을 탄소원으로 사용하여 액상과 기상이 평형을 유지하는 임계영역 내에서 탄소나노튜브를 성장시키므로 탄소원의 취급이 용이해졌음은 물론이고 반응조건도 임계영역 범위로서 비교적 온화하여 상업적으로 적용하기에 충분한 안정성이 확보될 뿐만 아니라, 탄소나노튜브의 성장을 촉진시키는 핵물질로서 금속나노입자 또는 자발적 핵생성이 가능한 금속화합물의 존재 하에서 반응을 수행하므로 탄소나노튜브의 탄소골격을 보다 용이하게 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조방법에 의하면 탄소원으로 사용된 액상의 탄화수소계 물질이 초임계 유체화하는 조건 또는 이 보다 훨씬 온화한 조건에서도 반응이 가능해짐으로써, 기존의 기상법보다 상대적으로 저온 및 저압인 다소 완화된 조건으로도 고가의 장비를 사용하지 않고도 전환효율이 높은 탄소나노튜브를 합성할 수 있으므로 보다 적은 비용으로 대량의 탄소나노튜브 합성이 기대된다.

【보정대상항목】 청구항 1**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

액상의 탄화수소계 물질을 탄소원으로 사용하고, 상기 탄소원을 임계온도 및 임계압력 영역으로 가온 및 가압한 후에, 금속 핵(seed)물질의 존재 하에서 반응 및 냉

각하여 탄소나노튜브 형태로 성장시키는 것을 특징으로 하는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 1 항에 있어서, 상기 금속 핵(seed)물질은 금속나노입자 또는 자발적 핵(seed) 생성이 가능한 금속화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 3

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 2 항에 있어서, 상기 금속은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe)로 구성되는 전이금속과, 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)으로 구성되는 귀금속 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합금속인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 1 항에 있어서, 상기 탄화수소계 물질 80 ~ 99.999 중량%와 핵물질 0.001 ~ 20 중량%의 함량비로 사용하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 6

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 청구항 7

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 1 항에 있어서, 상기 탄소원이 임계상태에 있도록 하는 반응온도가 200 ~ 800 °C 범위인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 8

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 1 항에 있어서, 상기 탄소원이 임계상태에 있도록 하는 반응압력이 1 ~ 400 기압 범위인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 9

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 1 항에 있어서, 상기 액상-기상이 평형을 이루도록 하는 임계상태를 1분 ~ 10 시간 유지하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 10

【보정방법】 정정

【보정내용】

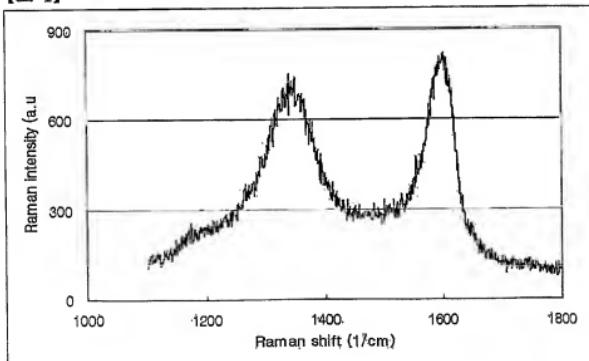
제 1 항에 있어서, 상기 가온 및 냉각속도를 $0.01 \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 범위 내에서 조절하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【보정대상항목】 도 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

【도 1】



【보정대상항목】 도 2

【보정방법】 삭제

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.04.02
【발명의 명칭】	액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법
【발명의 영문명칭】	A preparing method of carbon nanotube from hydrocarbon solution
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-004160-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류병환
【성명의 영문표기】	RYU,Beyong-hwan
【주민등록번호】	570811-1042025
【우편번호】	302-743
【주소】	대전광역시 서구 삼천동 청솔아파트 10동 101호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	공기정
【성명의 영문표기】	KONG,Ki-jeong
【주민등록번호】	680611-1222610
【우편번호】	305-330
【주소】	대전광역시 유성구 지족동 858 열매마을 4단지 411동 1001호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장현주
【성명의 영문표기】	CHANG,Hyun-ju
【주민등록번호】	630524-2148427

【우편번호】

305-761

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 308동 903호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

최영민

【성명의 영문표기】

CHOI, Young-min

【주민등록번호】

670123-1226413

【우편번호】

302-734

【주소】

대전광역시 서구 둔산2동 둔지아파트 107동 1204호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

이재도

【성명의 영문표기】

LEE, Jae-Do

【주민등록번호】

451016-1024518

【우편번호】

301-775

【주소】

대전광역시 중구 태평2동 삼부아파트 34동 53호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

강윤찬

【성명의 영문표기】

KANG, Yun-Chan

【주민등록번호】

700220-1953426

【우편번호】

305-755

【주소】

대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 102동 604호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

정하균

【성명의 영문표기】

JUNG, Ha-Kyun

【주민등록번호】

610117-1025723

【우편번호】

305-755

【주소】

대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 116동 1105호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김창균

【성명의 영문표기】

KIM,Chang-Gyun

【주민등록번호】

591009-1002115

【우편번호】

305-805

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 160-1 한울아파트 109동 1603호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

박한성

【성명의 영문표기】

PARK,Han-Sung

【주민등록번호】

770224-1167611

【우편번호】

361-822

【주소】

충청북도 청주시 흥덕구 분평동 1255번지 대원아파트 901동 303호

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
허상훈 (인)

【수수료】

【기본출원료】	15	면	29,000	원
【가산출원료】	0	면	0	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	29,000	원		
【감면사유】	정부출연연구기관			
【감면후 수수료】	14,500	원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1등			

【요약서】

【요약】

본 발명은 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 액상의 탄화수소계 물질로부터 특정의 온도와 압력하에서 생성되는 탄화수소계 열분해물을 탄소원으로 하고 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 탄소나노튜브를 성장시키는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 탄소나노튜브를 구성하는 탄소를 격을 형성하기 위해 사용하는 핵(seed)물질은 특정의 금속입자가 사용될 수 있는데, 특정의 금속 또는 이의 화합물로부터 탄화수소계 물질과 반응기 내에서 반응시킬 때 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 자발적으로 형성된 것을 사용하거나, 별도로 특정의 금속 나노입자를 제조한 다음 탄소나노튜브의 탄소 골격형성을 위한 핵으로 사용할 수 있어서 보다 용이하게 탄소나노튜브를 제조할 수 있다. 본 발명에 의하면 기존에 탄소나노튜브 제조시 적용되던 기상법과는 달리 액상법을 적용함으로써 상대적으로 반응온도가 완화된 조건으로 탄소나노튜브를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 보다 저렴한 비용으로 대량생산이 가능한 잇점이 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

탄소나노튜브, 액상법, 대량생산

【명세서】

【발명의 명칭】

액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법(A preparing method of carbon nanotube from hydrocarbon solution)

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1에 의해 제조한 탄소나노튜브의 투과전자현미경 사진이다.

도 2는 실시예 1에 의해 제조한 탄소나노튜브의 라만스펙트럼의 결과이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<> 본 발명은 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 액상의 탄화수소계 물질로부터 특정의 온도와 압력하에서 생성되는 탄화수소계 열분해물을 탄소원으로 하고 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 탄소나노튜브를 성장시키는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

<> 탄소나노튜브(carbon nanotube)는 하나의 탄소원자에 이웃하는 세개의 탄소 원자들이 결합되어 있으며, 상기 탄소 원자들간의 결합에 의해서 육각 환형이 이루어지고, 이들이 벌집형태로 반복된 평면이 말려서 원통형 튜브구조를 이룬 물질이다. 상기와 같은 탄소나노튜브는 그 구조에 따른 전기적 특성의 변화, 열적, 화학적 및 기계적 안정성 등 우수한 특성과 다

양한 응용 가능성이 제시되고 있으며, 그 응용 분야는 나노전자소자, 전계방출 에미터, 수소 및 이온 저장, 복합물(composite), 센서 등으로 광범위하다.

<5> 이와 같은 탄소나노튜브를 제조하기 위해 개발된 방법은 크게 다음과 같이 구분된다. 즉, 초기의 전기방전 방법과 레이저 용발법으로 탄소나노튜브의 구조 및 전기적 특성 연구를 위한 소량의 탄소나노튜브를 제조하였고, 이후 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 개발된 주요 방법으로는 아크 방전법(arc discharge), 레이저 기화법(laser evaporation), CVD(thermal chemical vapor deposition)법, 플라즈마(plasma) 합성법 등이 제시되고 있다[미국특허 제5,424,054호; Chem. Phys. Lett. 243, 1-12 (1995); Science, 273: 483-487 (1996); 미국특허 제6,210,800호; 미국특허 제6,221,330호; WO 00/26138]. 이러한 방법들은 수백 내지 수천 도의 높은 온도 범위 조건에서 탄소나노튜브를 제조하거나 또는 진공 하에서 수행하는 등 가혹한 반응조건 하에서 탄소나노튜브를 소량 제조하고 있으며, 상기한 방법들은 모두 비싼 장비에 의존하고 있다.

<6> 순수한 용액물질이 임계온도(critical temperature: T_c) 이상으로 가열되면 압력을 증가 시켜도 액화되기는 불가능하며, 상기 계에 임계압력(critical pressure: P_c) 이상의 압력을 가하게 되면 물리화학적 성질로 표현되는 단일상을 형성한다: ... 상기와 같은 단일상을 초임계 유체(supercritical fluid)라 정의하며 유체의 상태는 임계온도와 임계압력에 의해 특정지어지게 된다.

<7> 이와 같은 초임계유체는 기체와 같은(gas like) 전달특성과 액체와

같은(liquid like) 용액성질을 가지며, 온도와 압력을 적절히 조절함으로써 기체에서 액체로 변하는 상 경계를 거치지 않고 밀도, 확산도, 유전상수 등과 같은 물리화학적 성질의 특별한 영역에 접근할 수 있다. 상기한 특성에 의하여 초임계유체는 물성을 연속적으로 조절 가능한 용매로 볼 수 있으며, 액체와 기체의 중간적이고, 유일한 성질을 나타내기 때문에 다양한 과학 분야에서 커다란 관심을 받아왔다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- ◆ 이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 기상법에 기초한 탄소나노튜브 제조법의 단점인 고온합성, 고비용 생산성 및 소량생산 등의 문제를 해결하고자 연구를 거듭한 결과, 탄소나노튜브의 탄소원료물질로서 실온 또는 가온 및 가압 상태에서 액체상인 탄화수소계 물질을 사용하고 이의 임계온도 및 임계압력으로 반응조건을 조절함으로서 초임계유체상을 이루는 액상법을 적용할 경우 초임계유체의 영역이거나 이와 근접한 특정의 온도와 압력 하에서 종래의 기상법보다 완화된 조건에서 대량의 탄소나노튜브를 용이하게 제조할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.
- ◆ 따라서 본 발명은 탄소나노튜브의 저온합성, 저비용 및 대량생산성을 이루도록 한 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 본 발명은 액상의 탄화수소계 물질을 가온 및 가압하여 생성되는 탄화수소계 열분해물을 탄소원으로 사용하고, 상기 탄소원의 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 탄소나노튜브를 성장시킨 후 냉각하는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법을 특징으로 한다.

<11> 이와 같이 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<12> 본 발명은 특정의 온도와 압력하에서 액상의 탄화수소계 물질로부터 생성되는 탄화수소계 열분해물을 탄소원으로 하고 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 탄소나노튜브를 구성하는 탄소골격을 형성하도록 하며 이를 성장시켜 탄소나노튜브를 제조함으로서 기존의 기상법에 비교하여 반응조건을 더욱 완화시킬 수 있음과 동시에 다량의 탄소나노튜브 생산이 가능하도록 한 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

<13> 본 발명의 탄소나노튜브를 구성하는 탄소골격을 형성하기 위해 사용하는 핵(seed)물질은 특정의 금속입자가 사용될 수 있는데, 특정의 금속 또는 이의 화합물로부터 탄화수소계 물질과 반응기 내에서 반응시킬 때 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 자발적으로 형성된 것을 사용하거나, 별도로 특정의 금속 나노입자를 제조한 다음 탄소나노튜브의 탄소 골격형성을 위한 핵으로 사용할 수 있어서 보다 용이하게 탄소나노튜브를 제조할 수 있도록 한다.

<14> 본 발명은 탄소나노튜브의 탄소골격을 성장시키기 위한 탄소원으로서 탄화수소계 물질을 밀폐된 고압반응기에서 가온 및 가압하여, 고압반응기 내에서 액상을 형성한 탄화수소계 물질이 초임계유체상으로서 액체와 기체의 구별이 어려워지는 비옹축성 기체가 되는 초임계유체를 형성하도록 함으로써 기존의 기상법과는 달리 완화된 조건에서 탄소나노튜브를 제조함에 그 특징이 있다.

즉, 탄화수소계 물질을 특정의 온도 및 압력조건으로 반응시킴으로써 탄화수소계 물질이 분해되고, 이로 인하여 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 액체상의 탄화수소계 물질을 소나노튜브의 탄소원으로 사용하는 것이 본 발명의 기술 구성상의 특징이다.

상기 탄소나노튜브의 성장을 위한 촉매로서의 핵물질로는 금속나노입자 또는 금속화합물을 사용한다. 특히 금속화합물은 탄화수소계 용액과 함께 반응기에 침가하여 반응시킴으로써 반응기 내부의 온도 및 압력에 의해서 자발적으로 핵물질을 생성하게 되며, 이를 본 발명에서는 '자생적 핵물질'이라고 지칭하기로 한다. 즉, 본 발명에서는 상기 정의한 자생적 핵물질을 사용하거나, 반응기 외부에서 별도로 제조한 50 nm 이하의 크기를 갖는 금속나노입자를 사용할 수 있다.

- › 상기 나노금속입자 또는 금속화합물은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe) 등과 같은 전이 금속, 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 등과 같은 귀금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속 혼합물을 사용할 수 있다.
- 18> 상기 탄화수소계 물질은 포화 탄화수소, 불포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 이들의 유도체 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 본 발명에서 사용하는 탄화수소계 물질은 실온 또는 가온 및 가압 조건에서 액상을 유지하는 것은 모두 적용 가능하다.
- 19> 본 발명에서는 상기와 같은 핵물질과 탄화수소계 물질을 특정 함량비로 구성한 혼합물을 사용할 수 있으며, 핵물질을 사용할 경우, 핵물질은 0.001 ~ 20 중량%, 탄화수소계 물질은 80 ~ 99.999 중량%으로 혼합한다. 이때, 상기 핵물질의 함량이 0.001 중량% 미만이면 핵물질로서 사용하기 어려워 탄소나노튜브의 제조가 어려워지고, 20 중량%를 초과하면 탄소나노튜브의 길이가 매우 짧아지게 된다.

20> 상기 탄화수소계 물질 또는 상기와 같은 함량으로 구성된 혼합물을 반응기에 첨가한 다음 가온 및 가압하는데, 이때 온도 및 압력은 사용되는 탄화수소계 물질의 종류에 따라 달라지며, 이때 상기 반응 조건은 임계 온도 및 임계 압력의 부근으로 조절하여도 무방하다. 구체적으로 반응온도는 $200 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 범위이고, 이에 따라 반응기 내의 압력은 1 ~ 400 기압으로 적용된다. 상기와 같은 온도 및 압력 조건으로 일정시간 동안 반응시키는데 반응시간은 상기 탄화수소계 물질이 역상-기상으로 평행을 이루는 상태를 1분 ~ 10 시간 동안 유지하도록 하며, 이는 얻고자 하는 탄소나노튜브의 물리적 성질, 형상 및 수득량에 따라 조절할 수 있다. 반응이 끝난 후 고온 및 고압 상태인 상기 혼합물은 가온 속도와 마찬가지로 0.01 ~ $50^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 냉각하는데, 상기 가온 및 냉각속도가 상기 범위를 벗어나면 탄소나노튜브의 생성 제어가 어려워진다.

<21> 상기와 같이, 기존에 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 사용되던 기상법과는 달리 액상법을 적용함으로써, 기존의 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온과 고가의 장비를 사용하여 제조되던 탄소나노튜브 제조방법과는 달리, 본 발명에 따른 액상법으로는 약 $200 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 범위와 수십 기압 이하의 다소 완화된 조건으로 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.

<22> 또한, 본 발명의 액상법에 따라 제조된 탄소나노튜브는 첨부도면 도 1에 나타낸 바와 같이 투파천자현미경(TEM) 사진에 의하면 적경 $15 \sim 20\text{ nm}$ 의 크기를 가짐을 확인할 수 있으며, 이 투파천자현미경(TEM) 사진에 의하면 적경 1595 cm^{-1} 부근에서 탄소의 sp^2 결합을 확인할 수 있어 흑연구조가 잘 발달된 탄소나노튜브임을 알 수 있다.

<23> 이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<24> A. 자생적 핵물질을 첨가한 액상법에 따른 탄소나노튜브의 제조

<25> 실시예 1

<26> 자생적으로 핵물질을 생성하고 실시간으로 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 직경이 약 10 cm이고, 용적이 1 ℥인 스테인레스 세질의 고압 반응용기 내에, 코발트(II) 아세테이트 사수화물($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2.49 g, 환원제로 금속 나트륨 0.6 g, 반응보조제로서 올레인산(oleic acid) 5.88 g, 탄화수소계 물질로서는 페닐에테르 143.4 g, 틀루엔 7.4 g을 모두 한 번에 넣고 반응준비를 하였다.

<27> 반응온도는 500 °C에서 1시간동안 유지시킨 후 반응을 종료하였으며, 가온 및 냉각속도는 10 °C/min로 고정하였다. 반응이 끝난 후 반응물을 꺼내어, 분액 깔때기에서 중류수로 충분히 세정하여 부산물을 제거한 후 제조된 탄소나노튜브를 분리하고 건조하였다.

<28> 상기 제조된 탄소나노튜브의 투과전자현미경 사진을 첨부도면 도 1에 나타내었으며, 라만스펙트럼의 결과를 첨부도면 도 2에 나타내었다.

<29> 실시예 2

<30> 상기 실시예 1에서, 자생적 핵물질 생성시 복합화된 핵 생성을 위하여 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g, $\text{Fe}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g 및 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.45 g을 넣고 나머지는 모두 동일한 방법으로 탄소나노튜브를 제조하였다.

<31> B. 금속나노입자를 첨가한 액상법에 따른 탄소나노튜브의 제조

<32> 실시예 3

<33> 상기 실시예 1 ~ 2의 제조방법에 있어서, 금속화합물 사용에 의하여 자생적으로 생성된 핵물질을 제조 사용하는 대신 미리 준비한 약 20 nm 크기의 Fe 나노입자를 0.5 g을 반응용액에 첨가하였을 뿐 나머지는 모두 동일한 방법으로 탄소나노튜브를 제조하였다.

<34> 실시예 4 :

<35> 상기 실시예 3에서와 동일한 방법으로 핵물질로서 Fe_3O_4 페라이트 나노입자에 Co, Ni를 고용한 산화물을 제조하고 이를 400 °C에서 30 분 환원하여 얻은 Co-Ni-Fe 합금계의 나노금속 입자를 약 1·g 반응용액에 첨가하여 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 탄소나노튜브를 제조하였다.

<36> 상기 실시예 1 ~ 4의 결과, 모두 약 20 ~ 50 nm 정도의 직경을 갖는 탄소나노튜브가 합성되는 것을 확인하였다.

【발명의 효과】

<37> 상기한 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 의하면 특이성 있게 조절한 온도와 압력 조건에서 액체상을 유지하는 탄화수소계 물질을 반응시켜 열분해되는 탄소를 탄소나노튜브의 탄소 골격 형성을 위한 탄소원으로 적용시켰으며, 이때 촉매로서 핵물질(seed)을 반응기 내에서 액상을 형성한 탄화수소계 물질과 반응시켜 자생적으로 형성된 금속나노입자를 사용하거나, 반응기 외부에서 특정 크기를 갖는 금속나노입자를 제조하여 탄화수소계 물질과 함께 반응시킴으로

서 탄소나노튜브의 탄소골격을 용이하게 형성할 수 있다. 즉, 고압반응기 내에서 온도와 압력을 사용된 탄화수소계 물질이 초임계 유체화하는 조건 또는 이 보다 훨씬 온화한 조건에서도 반응이 가능해짐으로써, 기존의 기상법보다 상대적으로 저온 및 저압인 다소 완화된 조건으로도 고가의 장비를 사용하지 않고도 전환효율이 높은 탄소나노튜브를 합성할 수 있으므로 보다 적은 비용으로 대량의 탄소나노튜브 합성이 기대된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

액상의 탄화수소계 물질을 가온 및 가압하여 생성되는 탄화수소계 열분해물을 탄소원으로 사용하고, 상기 탄소원의 액상과 기상이 평형을 이루는 과정에서 탄소나노튜브를 성장시킨 후 냉각하는 것을 특징으로 하는 액상법에 의한 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 성장 과정에서의 핵(seed)물질로는 금속나노입자 또는 자발적 핵(seed) 생성이 가능한 금속화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 금속은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe)로 구성되는 전이금속, 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)으로 구성되는 귀금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중에서 선택된 1 종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 4】

제 2 항에 있어서, 상기 탄화수소계 물질 80 ~ 99.999 중량%와 핵물질 0.001 ~ 20 중량%의 함량비로 사용하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 탄화수소계 물질은 포화 탄화수소, 불포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 이들의 유도체 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 탄화수소계 물질은 실온 또는 가온 가압 조건에서 액상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 액상-기상이 평형을 이루도록 하는 온도가 200 ~ 800 °C의 범위인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 액상-기상이 평형을 이루도록 하는 압력은 1 ~ 400 기압 범위인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 액상-기상이 평형을 이루도록 하는 상태를 1분 ~ 10 시간 유지하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서, 상기 가온 및 냉각 속도가 0.01 ~ 50 °C/min인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조방법.

【청구항 11】

상기 청구항 1 내지 10의 제조방법으로 제조된 탄소나노튜브를 사용하여 제조된 것임을 특징으로 하는 소자재료.

【청구항 12】

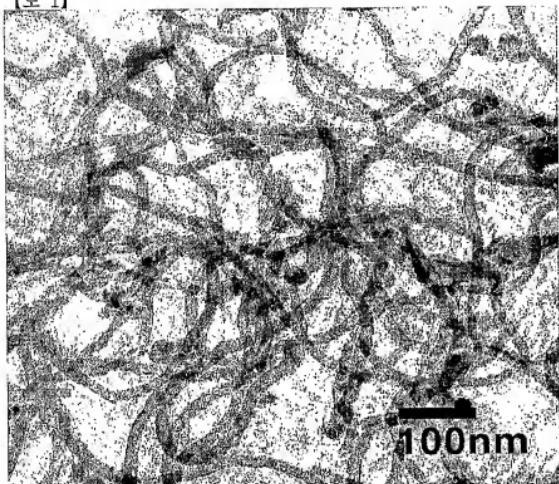
제 11 항에 있어서, 상기 소자 재료가 전계방출 에미터, 수소 및 이온 저장체, 나노구조 복합물(composite), 나노전자소자 또는 나노전자센서인 것을 특징으로 하는 소자재료.

30020858

출력 일자: 2004/5/24

【도면】

【도 1】



【Fig. 2】

